

⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 41 038 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 C 3/00**

⑳ Aktenzeichen: 100 41 038.3  
㉔ Anmeldetag: 22. 8. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 14. 3. 2002

**DE 100 41 038 A 1**

⑦ Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦ Vertreter:  
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336  
München

⑦ Erfinder:  
Gellermann, Carsten, Dipl.-Chem.Dr., 97218  
Gerbrunn, DE; Wolter, Herbert, Dipl.-Chem.Dr.,  
97941 Tauberbischofsheim, DE; Storch, Werner,  
Dipl.-Phys., 97204 Höchberg, DE

⑤ Entgegenhaltungen:

DE	196 43 781 A1
DE	41 20 747 A1
US	57 28 184 A
EP	08 03 550 A2

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤ Sphärische Metalloxidpartikel mit partikulären Oberflächenerhebungen und Verfahren zu dessen Herstellung sowie deren Verwendung
- ⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft sphärische Metall-oxidpartikel mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm bis 10000 nm, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen, ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden enthalten, wobei sie auf der Oberfläche partikuläre Erhebungen aufweisen.

**DE 100 41 038 A 1**





- [0001] Die Erfindung betrifft sphärische Metalloxidpartikel die mindestens ein Metalloxid enthalten und die eine Oberfläche besitzen, die partikuläre Erhebungen aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung derartiger sphärischer Metalloxidpartikel und die Verwendung der Partikel.
- [0002] Sphärische Partikel auf der Basis von Metalloxiden finden auf den unterschiedlichsten technischen Gebieten breite Anwendung so z. B. zur Herstellung von Bulkmaterialien, von Beschichtungen, von Folien oder Fasern, zur Herstellung von optischen, elektrooptischen oder optoelektronischen Komponenten, in der Chromatographie, als Füllstoffe oder als Carrier für pharmakologische Wirkstoffe.
- [0003] Bei vielen Anwendungsgebieten von sphärischen Partikeln hängt deren Eignung ganz entscheidend von der Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung und der Oberflächenbeschaffenheit ab. Die Oberflächenbeschaffenheit ist z. B. dann von Bedeutung, wenn die Partikel als Füllstoffe Verwendung finden sollen, wenn sie in eine Matrix eingebracht oder wenn sie als Carrier oder in der Chromatographie eingesetzt werden.
- [0004] Aus der DE 196 43 781.4 A1 sind sphärische Partikel bekannt die eine Größe zwischen 5 und 10000 nm aufweisen und  $\text{SnO}_2$  als Metalloxid sowie mindestens ein weiteres Oxid der Elemente der ersten fünften Hauptgruppe und/oder der Übergangsmetalle enthalten. Wesentliches Kennzeichen dieser sphärischen Partikel ist deren Oberflächenmodifizierung. Die Oberflächenmodifizierung der Partikel nach der P 196 43 781.4 A1 wurde in der Weise vorgenommen, daß die Oberfläche mit organischen Gruppen modifiziert worden ist. Diese Partikel erfüllen zwar viele Voraussetzungen, insbesondere in bezug auf die Röntgenopazität, jedoch ist auch bei diesen Partikeln nachteilig, daß ihre Oberfläche für viele Anwendungen noch nicht ausreichend groß ist. Die Partikel des Standes der Technik haben jedoch noch weitere Nachteile. So ist eine Einbindung in eine Matrix nur unzureichend möglich, so daß eine angestrebte Verstärkung eines Komposits nur bedingt zu erzielen ist. Weiterhin ist die Bandbreite der einstellbaren Eigenschaften eingeschränkt.
- [0005] Ausgehend hiervon ist es deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neuartige metalloxidhaltige, sphärische Partikel und ein entsprechendes Herstellungsverfahren vorzuschlagen, die gegenüber dem Stand der Technik eine vergrößerte Oberfläche aufweisen und die gleichzeitig eine effektive Anbindung an verschiedene Matrices ermöglichen.
- [0006] Die Aufgabe in bezug auf die sphärischen Partikel wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 und in bezug auf das Verfahren zur Herstellung durch die Merkmale des Anspruchs 11 und hinsichtlich der Verwendung durch die Merkmale des Anspruchs 19 gelöst.
- [0007] Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.
- [0008] Die erfindungsgemäßen sphärischen Partikel weisen demnach an ihrer Oberfläche partikuläre Strukturen auf. Dadurch entsteht ein sogenanntes "igelförmiger" Partikel. Der entscheidende Vorteil der erfindungsgemäßen Partikel ist somit zum einen in der Oberflächenvergrößerung zu sehen und dadurch in der effektiven Anbindung an eine Polymermatrix. Die Partikel nach der Erfindung zeichnen sich weiter dadurch aus, daß durch die partikulären Erhebungen beim Einbau in ein Komposit eine physikalische Verstärkung durch die Oberflächenstruktur der Partikel eintritt. Dadurch ist die Bandbreite der einstellbaren mechanischen Eigenschaften der resultierenden Komposits deutlich erweitert. Durch die vergrößerte Oberfläche sind auch Vorteile bei der Verwendung in der Katalyse oder Chromatographie gegeben. Überdies können diese Partikel als neuartige Vorstufe zur Herstellung von nanostrukturierten Werkstoffen wie z. B. Keramiken, Beschichtungen mit sensorischen Eigenschaften eingesetzt werden.
- [0009] Die partikulären Erhebungen auf der Oberfläche sind bevorzugterweise sphärisch ausgebildet und ragen maximal 40%, besonders bevorzugt 10% des Kugelradius aus der Oberfläche heraus. Die partikulären Erhebungen sind dabei nahezu gleichmäßig über die sphärische Oberfläche der Metalloxidpartikel verteilt.
- [0010] Aus stofflicher Sicht umfaßt die Erfindung alle sphärischen Metalloxidpartikel die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe und/oder der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoide enthalten.
- [0011] Bevorzugt enthalten die Metalloxidpartikel die Oxide der folgenden Metalle: Si, Sn, Ti, Zr, Al, Sr. Besonders bevorzugt ist es bei den erfindungsgemäßen sphärischen Metalloxidpartikeln, daß mindestens zwei verschiedene Metalloxide enthalten sind. Für diesen Fall ist es dann möglich, daß die Metalloxidpartikel einen verschiedenen Aufbau aufweisen. So können die Metalloxidpartikel zwiebelschalenartig aufgebaut sein, d. h. ein Metalloxid bildet den Kern und das zweite Metalloxid bildet eine Schale um den ersten Kern. Erfindungsgemäß können auch hier mehrere Schalen aus weiteren und/oder gleichen Metalloxiden übereinander angelagert sein.
- [0012] Eine zweite Möglichkeit wie die Metalloxidpartikel aufgebaut sein können besteht darin, daß die mindestens zwei Metalloxide homogen verteilt sind.
- [0013] Drittens ist es auch möglich, daß eine heterogene Struktur vorliegt. Unter einer heterogenen Struktur wird erfindungsgemäß verstanden, daß im Partikel selbst heterogene Bereiche, d. h. Nanopartikel eines Metalloxids enthalten sind. Gemäß der Erfindung können auch hier verschiedene Metalloxidpartikel als heterogene Bereiche in einem Metalloxidpartikel, d. h. in einer Matrix angeordnet sein.
- [0014] Wesentliches Merkmal aller Metalloxidpartikel nach der Erfindung ist es aber, daß diese die vorstehend näher beschriebene partikuläre Struktur auf der Oberfläche aufweisen. Besonders vorteilhaft erweisen sich die erfindungsgemäßen Partikel, wenn sie in einem Komposit verwendet werden. Die Einbindung der Partikel wird dabei offenbar durch den physikalischen Effekt (Druckknopf-Effekt) gegenüber den bekannten Partikeln ohne Erhebungen wesentlich verbessert. Die Erhebungen auf der Oberfläche führen somit offensichtlich zu einer Verzahnung und/oder Verhakung mit der Matrix des Komposits. Hervorzuheben ist ferner, daß dieser überraschende Effekt zusätzlich zu der aus dem Stand der Technik bekannten chemischen Anbindung auftritt.
- [0015] Überraschend ist ferner bei den Metalloxidpartikeln nach der Erfindung, daß auch eine Oberflächenmodifizierung möglich ist. Die Oberflächenmodifizierung wird bevorzugt erhalten durch partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und ggf. anderer Elemente aus der Gruppe Bor, Aluminium, Phosphor, Zinn, Blei, der Übergangsmetalle, der Lanthanoide und der Aktinide und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, ggf. in Anwesenheit eines Katalysators und/





oder eines Lösungsmittels durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit. Die Anbindung der Verbindungen an das Partikel, die durch die vorstehend beschriebene Kondensation erhalten werden, erfolgt über reaktive Gruppen, wie z. B. OH-Gruppen an der Oberfläche. Diese Oberflächenmodifizierung ist bereits aus der DE 196 43 781.4 A1 bekannt. Auf den Offenbarungsgehalt dieses Dokumentes wird deshalb voll inhaltlich Bezug genommen.

[0016] Die in der DE 196 43 781.4 A1 beschriebenen Verbindungen lassen sich von verschiedenen Monomeren ableiten. Wobei nachfolgend allgemeine Formeln solcher Beispiele genannt werden:

$$1. R_a(Z'R'')_b MX_{c-(a+b)} \quad (I)$$

in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, oder Arylalkyl

R'' = Alkylen, oder Alkenylen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefelatome und/oder Aminogruppen enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'<sub>2</sub>,

mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,

a = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7

b = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 mit a + b = 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7,

c = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 und

M = Elemente der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der Übergangsmetalle und Lanthanoiden.

[0017] Dabei sind folgende Elemente zu bevorzugen: Silizium, Aluminium, Titan, Yttrium, Zirkon, Strontium, Rubidium, Vanadium und Antimon

#### 1.1 Beispiele für mögliche organische Metallverbindungen

1.1.1 MeSi(OEt)<sub>3</sub>, n-BuSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, EtSi(OAc)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>, Si(OR)<sub>4</sub>

1.1.2 Al(OR)<sub>3</sub>, Al(acac)<sub>3</sub>, EtAlCl<sub>2</sub>

1.1.3 Ti(OR)<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>

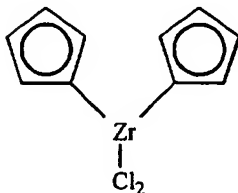


TiCl<sub>3</sub>

1.1.4 Sb(OR)<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, Ph<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub>

1.1.5 YCl<sub>3</sub>, Y(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

1.1.6 Zr(OR)<sub>4</sub>,



1.1.7 Sr(acac)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>

1.1.8 Rb(OAc)<sub>2</sub>, Rb(acac)<sub>2</sub>

1.1.9 VO(O-)<sub>3</sub>, V(acac)<sub>3</sub>, VCl<sub>4</sub>

$$2. R_a(Z'R'')_b SnX_{c-(a+b)} \quad (II)$$

in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, oder Arylalkyl

R'' = Alkylen, oder Alkenylen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefelatome und/oder Aminogruppen enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'<sub>2</sub>,

mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,

a = 0, 1, 2, oder 3,

b = 0, 1, 2, oder 3 mit a + b = 1, 2, oder 3,

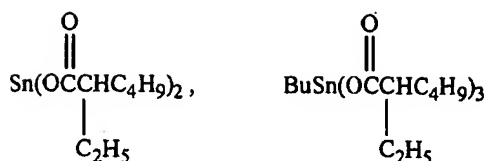
c = 2, 4.

#### 2.1 Beispiele für organische Verbindungen mit Sn

Sn(OR)<sub>4</sub>, Sn(OR)<sub>2</sub>, Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>, PhSnCl<sub>3</sub>





3.  $R_a(Z'R'')_b \text{SiX}_{c-(a+b)}$  (III)

in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, oder Arylalkyl

R'' = Alkylen, oder Alkenylen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefelatome und/oder Aminogruppen enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $\text{NR}'_2$ ,

mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe

a = 0, 1, 2, oder 3,

b = 0, 1, 2, oder 3 mit a + b = 1, 2, oder 3,

c = 2 oder 4.

4.  $[X_a R_b \text{Si}[(R'A)_c]_{(4-a-b)}]_x B$  (IV)

Dabei können die Reste und Indices gleich oder verschieden sein und folgende Bedeutung haben:

A = O, S, PR'', POR'',  $\text{NHC}(\text{O})\text{O}$  oder  $\text{NHC}(\text{O})\text{NR}''$ ,B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für c = 1 und A =  $\text{NHC}(\text{O})\text{O}$  oder  $\text{NHC}(\text{O})\text{NR}''$ ) bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R' = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $\text{NR}''_2$ ,

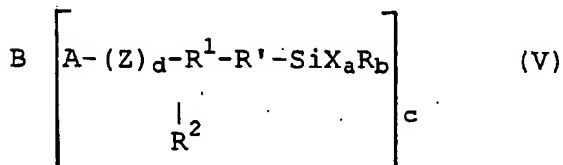
a = 1, 2 oder 3,

b = 0, oder 2, c = 0 oder 1,

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn c = 1 und A für  $\text{NHC}(\text{O})\text{O}$  oder  $\text{NHC}(\text{O})\text{NR}''$  steht,

wobei die Alkyl- bzw. Alkenyl-Reste gegebenenfalls substituierte geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen sind und Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthalten können, Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht und sich die obigen Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylen-, Alkylen- und Alkylenaryl-Reste von den oben definierten Alkyl- und Aryl-Resten ableiten.

## 5.



wobei die Reste und Indices gleich oder verschieden und folgende Bedeutung haben können:

B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoff-Atomen;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $\text{NR}''_2$ ;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R' = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Aminogruppen enthalten können;

R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

A = O, S oder NH für

d = 1 und

Z = CO und

R<sup>1</sup> = gegebenenfalls Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthaltendes Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen undR<sup>2</sup> = H oder COOH oder

A = O, S, NH oder COO für

d = 0 oder 1 und

Z = CHR, mit R = H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

R<sup>1</sup> = gegebenenfalls Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthaltendes Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und



$R^2 = OH$ ; oder

$\Lambda = S$  für

$d = 1$  und

$Z = CO$  und

$R^1 = N$  und

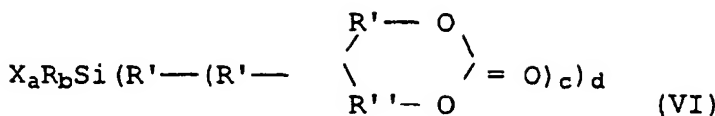
$R^2 = H$ ;

$a = 1, 2$  oder  $3$ ;

$b = 0, 1$  oder  $2$ , mit  $a + b = 3$ ;

$c = 1, 2, 3$  oder  $4$ .

6.



wobei hier die Reste und Indices gleich oder verschieden und nachfolgende Bedeutung haben können:

$X =$  Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder  $NR^2_2$ ,

$R =$  Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

$R' =$  Alkyl, Aryl, Arylenalkyl oder Alkylarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthalten können;

$R'' =$  Alkyl, Aryl, Arylenalkyl oder Alkylarylen und jeweils 1 bis 10 C-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthalten können.

$R^2 =$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

$a = 1, 2$  oder  $3$ ;

$b = 0, 1$  oder  $2$ , mit  $a + b = 1, 2$  oder  $3$ ;

$c = 1, 2, 3, 4, 5$  oder  $6$ ;

$d = 4 - a - b$ .

7.  $Y_n Si X_m R_{4-(n+m)}$  (VII)

wobei die Reste gleich oder verschieden sein können und nachfolgende Bedeutung haben:

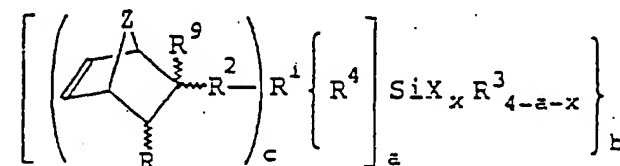
$R =$  Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

$X =$  Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder  $NR^2_2$ ,

mit  $R' =$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

$Y =$  ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,  $n = 1, 2$  oder  $3$ ,  $m = 1, 2$  oder  $3$ , mit  $n + m \leq 4$ .

8.



(VIII)

in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sein können und folgende Bedeutung haben:

$R =$  Wasserstoff,  $R^2-R^1-R^4-SiX_xR^3_{3-x}$ , Carboxyl-, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenwasserstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^1 =$  Alkyl, Aryl, Arylenalkyl oder Alkylarylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^2 =$  Alkyl, Aryl, Arylenalkyl oder Alkylarylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^3 =$  Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^4 = -(-CHR^6-CHR^6)_n-$ , mit  $n = 0$  oder  $1$ ,  $-CHR^6-CHR^6-S-R^5-$ ,  $-CO-S-R^5-CHR^6-CHR^6-NR^6-R^5-$ ,  $-Y-C^5-NH-R^6-$ ,  $-S-R^5-$ ,  $-Y-CO-NH-R^5-$ ,  $-CO-O-R^5-$ ,  $-Y-CO-C_2H_3(COOH)-R^5-$ ,  $-Y-CO-C_2H_3(OH)-R^5-$  oder  $-CO-NR^6-R^5-$ ;

$R^5 =$  Alkyl, Aryl, Arylenalkyl oder Alkylarylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^6 =$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen;

$R^9 =$  Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$X =$  Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder  $NR^2_2$ ,

mit  $R'' =$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;





Y = -O-, -S- oder -NR<sup>6</sup>-;  
 Z = -O- oder -(CHR<sup>6</sup>)<sub>m</sub>-, mit m = 1 oder 2;  
 a = 1, 2 oder 3, mit b = 1 für a = 2 oder 3;  
 b = 1, 2 oder 3, mit a = 1 für b = 2 oder 3;  
 c = 1 bis 6;  
 x = 1, 2 oder 3;  
 a + x = 2, 3 oder 4.

5  
 10 **[0018]** Bei den Beispielen 3 bis 8 ermöglichen die verwendeten Si-Verbindungen eine große Variabilität bei der gezielten Einflußnahme auf die Eigenschaften. Sie können neben dem Anteil an Feststoffen die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. die Schlagzähigkeit des Komposits beeinflussen. Die funktionellen Gruppen (z. B. polymerisierbare Doppelbindungen), die in relativ großer Zahl vorhanden sind, sichern eine gute Einbindung des Füllstoffes in das Harz bzw. Komposit.

15 **[0019]** Beispielsweise kann mit einer langkettigen Methylenkette zwischen dem Si-Teil und einer funktionellen Gruppe (C=C-Doppelbindung) eine flexiblere Einbindung und dadurch ein verringerter E-Modul sowie ein größerer thermischer Ausdehnungskoeffizient eingestellt werden, als dies mit einer kürzeren Kette zwischen Si-Teil und funktioneller Gruppe möglich ist. Es sind aber auch andere Modifizierungen der Eigenschaften möglich, die mit den aus dem Stand der Technik bekannten Reagenzien, die nur eine funktionelle Gruppe aufweisen, nicht in dem Maße realisierbar sind. So bewirkt beispielsweise eine vergrößerte Anzahl an (Meth)acrylat-Gruppen im Gegensatz zu wenigen  
 20 (Meth)acrylat-Gruppen einen größeren Elastizitätsmodul (E-Modul) und einen kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Mit einer größeren Anzahl von Alkoxygruppen ist ebenfalls ein größerer Elastizitätsmodul und ein kleinerer thermischer Ausdehnungskoeffizient erreichbar.

25 **[0020]** Die unter den Beispielen 1 und 2 genannten Monomere, die sich nach den allgemeinen Formeln I und II ableiten, können auch zu einer gewünschten Modifizierung im Inneren der erfindungsgemäßen sphärischen Partikel verwendet werden, wobei hier auch a + b 0 sein kann. Auch können zur Modifizierung im Inneren Wasserglaslösungen verwendet werden.

30 **[0021]** Besonders hervorzuheben ist, daß durch die Vielzahl der Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung in Kombination mit den erfindungsgemäßen partikulären Erhebungen auf der Oberfläche ein breites Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Partikel möglich wird. Bei der Einbringung dieser Partikel in Komposite kommt es zu einer Verstärkung der Einbindung durch den physikalischen Effekt und der chemischen Anbindung. Dadurch heben sich die Partikel der Erfindung deutlich gegenüber den Partikeln, die aus der vorstehend erwähnten Offenlegungsschrift bekannt sind, ab.

**[0022]** Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von sphärischen Partikeln mit einer partikulären Oberfläche.

35 **[0023]** Erfindungsgemäß wird dabei so vorgegangen, daß in einem ersten Schritt die Metalloxidpartikel nach an und für sich bekannten Methoden wie z. B. dem Sol-Gel-Verfahren, insbesondere dem Stöber-, dem Emulsions- bzw. Aerosolverfahren (z. B. Sprühtrocknung) hergestellt werden und daß dann in einem nachfolgenden Schritt die so hergestellten Partikel energetisch behandelt werden.

40 **[0024]** Überraschenderweise entstehen durch die energetische Behandlung, beispielsweise Temperung, Laserstrahlbehandlung und/oder Elektronenstrahlbehandlung die entsprechenden partikulären Strukturen in Form einer "igelartigen" Ausbildung (siehe Fig. 2).

**[0025]** Die Temperung kann bevorzugt durch eine Temperaturbehandlung im Bereich von 600°C bis 1000°C über eine Zeitspanne von 10 min–90 min erfolgen.

**[0026]** Die Herstellung der Metalloxidpartikel selbst erfolgt nach bisher bekannten Verfahren. Hierzu wird auf die DE 42 19 287 A1, EP 0 391 447 B1 sowie die DE 196 43 781.4 A1 verwiesen.

45 **[0027]** Die erfindungsgemäßen sphärischen Partikel können grundsätzlich mittels einer Eintropfsynthese auch in situ erhalten werden, gegebenenfalls könnten kommerziell erhältliche kolloidale Sole in einer Dispersion in situ mittels einer Mehrschritt-Eintropfsynthese einer organischen Oberflächenmodifizierung unterzogen werden, wie sie nachfolgend noch näher in verschiedenen Varianten beschrieben wird.

50 **[0028]** Die erfindungsgemäßen Partikel können dabei einen zwiebelschalenartigen Aufbau aufweisen, bei dem neben mindestens einer oxidischen Verbindung der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden, mindestens ein weiteres Oxid der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe und/oder der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoide eine zusätzliche Schale bildet. Dabei sind eine oder mehrere schalenförmigen Oxidschichten um einen zentral angeordneten Kern, der ebenfalls aus einem Oxid besteht, ausgebildet. Ein solcher Aufbau läßt sich beispielsweise auf der Basis eines Sol-Gel-Prozesses erzeugen.

55 **[0029]** Die Herstellung kann auch über ein Emulsionsverfahren erfolgen. Dabei wird mindesten ein Element der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden als ein ausfällbares Oxid(hydrat) in gelöster Form oder in Form eines Sols in wäßriger Phase und unter Verwendung eines Emulgators in einer organischen Flüssigkeit emulgiert und die Ausfällung des SnO<sub>2</sub>-Hydrates oder anderer Oxid(hydrate) in den emulgierten Wassertropfchen durch Lösung mindestens einer aus quaternären Ammonium-, Phosphonium- und anderen Oniumverbindungen sowie  
 60 Salzen langkettiger organischer Säuren ausgewählter Verbindungen, vor, während oder nach der Bildung der Emulsion bewirkt wird, wobei die betreffende Verbindung entweder bereits in der OH- bzw. H-Form vorliegt oder in situ erzeugt wird, worauf das Wasser destillativ entfernt wird.

65 **[0030]** Mit dem Emulsionsverfahren können kleine Partikel in größere Partikel, deren Matrix aus demselben bzw. aus einem anderen Oxid besteht, eingebettet werden, um so einen Kompositaufbau der Partikel zu erhalten. Ein solcher Aufbau kann auch erreicht werden, wenn kleine Partikel auf große aufwachsen.

**[0031]** Partikel mit einer homogenen Verteilung verschiedener Oxide in dem jeweiligen Partikel können durch gemeinsame Hydrolyse und Kondensation mit verschiedenen Metalloxid-Precursoren (z. B. Metallalkoholate, Alkylcarbonyle) erhalten werden.





[0032] Bevorzugt werden Metalloxidpartikel hergestellt, die ein Oxid der Metalle Si, Sn, Ti, Zr, Al oder Sr oder eine Mischung hiervon enthalten.

[0033] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von zwei Figuren und einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben.

[0034] Fig. 1 zeigt schematisch im Überblick drei Partikeltypen,

[0035] Fig. 2 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bildung der partikulären Strukturen.

[0036] Fig. 1 zeigt schematisch im Überblick wie die sphärischen Metalloxidpartikel aufgebaut sind. In Fig. 1 ist mit a ein Partikeltyp gezeigt, der einen schalenförmigen Aufbau hat und auf dessen Oberfläche schematisch angedeutet die partikulären Strukturen in Form von sphärischen Erhebungen angeordnet sind.

[0037] In Fig. 1b ist ein Metalloxidpartikel schematisch gezeigt, der heterogene Bereiche d. h. Nanopartikel enthält. Die Oberflächenausbildung entspricht dem Typ in Figur a.

[0038] In Fig. 1c ist ein Partikel dargestellt, der im Inneren eine homogene Verteilung aufweist und im Äußeren wieder die schon aus Fig. 1a und b bekannte partikuläre Oberflächengestaltung.

[0039] Fig. 2 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen beim Herstellungsprozeß, d. h. bei der Temperung eines ausgewählten Partikels. Der in Fig. 2 dargestellte Partikel ist ein  $\text{SnO}_2$ -Partikel, der mit  $\text{SiO}_2$  beschichtet ist. Es handelt sich somit um einen Schalen Aufbau wie vorstehend in Fig. 1a gezeigt. Die Abfolge unter Fig. 2a bis d zeigt eindrucksvoll, wie mit zunehmender Zeit bei der Temperung die Oberflächenausbildung in Form der partikulären Strukturen erfolgt. Die Aufnahmen der Figuren a, b, c und d wurden im Zeitabstand von 2 min durchgeführt.

### Beispiele

#### 1. $\text{SnO}_2$ -Partikelbeschichtung auf einem $\text{SiO}_2$ -Kern

[0040] Herstellung der 60 nm großen, sphärischen  $\text{SiO}_2$ -Kerne in Anlehnung an den Stöber-Prozeß:

180 ml 12.1 M Ammoniak und 3600 ml Ethanol werden bei 21°C zusammengegeben und gerührt. 180 g Tetraethoxysilan (TEOS) werden auf einmal hinzugegeben. Innerhalb von 20 min trübt die Lösung ein. Nach 1 h wird zentrifugiert und die isolierten Partikel werden zweimal mit Alkohol gewaschen.

Größe:  $60 \pm 5$  nm (TEM)

#### Beschichtung der $\text{SiO}_2$ -Kerne mit $\text{SnO}_2$

[0041] Zu einer 1 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ -Kerne enthaltenen, alkoholischen Dispersion wird auf einmal eine 10 Gew.-% alkoholische Lösung aus Zinn(IV)tert.-butoxid gegeben und über einen Zeitraum von 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird mit einer Geschwindigkeit von 0.02 ml/min eine 1%ige Wasserhaltige, alkoholische Lösung zudosiert. Langsames Rühren der Dispersion erfolgt innerhalb der nächsten 3 h. Danach werden die Partikel mittels Zentrifugation isoliert und zweimal mit Alkohol über Redispersion/Zentrifugation-Zyklen gewaschen.  $\text{SnO}_2$ -Gehalt: 5 Gew.-% (RFA), Größe:  $64 \pm 8$  nm (TEM, s. Bild 4a)

#### 2. Herstellung der partikulären Oberflächenstrukturen auf Partikeln von Beispiel 1 durch thermische Nachbehandlung

[0042] Die  $\text{SnO}_2$ -beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Partikel werden im Ofen über einen Zeitraum von 60 min bei 700°C thermisch behandelt. Die im Transmissionselektronenmikroskop erhaltenen Aufnahmen zeigt Fig. 2 in Abhängigkeit von der Behandlungszeit.

#### 3. Oberflächenmodifizierung

[0043] 1 g der in Beispiel 2 erhaltenen "Igelpartikel" werden in 100 g Toluol dispergiert, 2 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan hinzugegeben und 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT werden die Partikel mittels Zentrifugation isoliert und zweimal mit Toluol über Redispersion/Zentrifugation-Zyklen gewaschen. Die Trocknung erfolgt über 7 h bei 100°C im Ölpumpenvakuum. Die Modifizierung wird mittels der diffusen Reflexion-Infrarot-Fourier-Transformation-Spektroskopie (DRIFTS) anhand einer für C=O- und C=C-Doppelbindungen spezifischen Schwingung bei 1720 und  $1636 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen.

#### 4. Herstellung von partikulären Oberflächenstrukturen auf Partikeln von Beispiel 1 mittels Elektronenbeschuß

[0044]  $\text{SnO}_2$  beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Partikel aus Beispiel 1 werden im Transmissionselektronenmikroskop fokussiert. Über einen Zeitraum von wenigen Minuten werden in Abständen von ca. 15 Sekunden Aufnahmen gemacht. Die erhaltenen Bilder entsprechen denen aus Beispiel 2 mit dem Unterschied, daß hier die Behandlungszeiten zwischen den einzelnen Fotos lediglich ca. 15 Sekunden betragen.

### Patentansprüche

1. Sphärische Metalloxidpartikel mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm bis 10 000 nm, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie auf der Oberfläche partikuläre Erhebungen aufweisen.
2. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen im wesentlichen sphärisch sind und maximal 40% des Kugelradius der Metalloxidpartikel aus der Oberfläche herausragen.
3. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie maximal 10% aus der Ober-





fläche herausragen.

4. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die partikulären Erhebungen gleichmäßig auf der Partikeloberfläche verteilt sind.

5. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel mindestens zwei Metalloxide enthalten.

6. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen zwiebelschalenartigen Aufbau besitzen.

7. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine homogene Verteilung der Metalloxide besitzen.

8. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Metalloxid in Form von Nanopartikeln vorliegt, die innerhalb des Metalloxidpartikels angeordnet sind.

9. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Oberflächenmodifizierung aufweisen, die erhalten worden ist durch partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthanoiden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei die Verbindungen über reaktive Gruppen der Oberfläche der Partikel gebunden sind.

10. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Größe im Bereich von 20 nm– 500 nm liegt.

11. Verfahren zur Herstellung von Metalloxid enthaltenden sphärischen Partikeln mit einer partikulären Oberfläche mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm–10 000 nm bei dem das Metalloxid enthaltenden Partikel mittels eines Sol-Gel-Verfahrens, insbesondere eines Stöber-, Emulsion- oder Aerosolverfahrens hergestellt und die so hergestellten Partikel nachträglich einer energetischen Behandlung unterzogen werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid enthaltende Partikel hergestellt wird, indem man auf sphärische Metalloxidpartikel, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen der ersten bis fünften Hauptgruppe der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden enthalten, eine oder mehrere Schalen aus Metalloxiden und/oder aus Metalloxid-Gemischen aufbringt, jeweils durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe der Übergangsmetalle und/oder Lanthanoiden und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit.

13. Verfahren nach dem Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid enthaltende Partikel hergestellt wird, indem hydrolytisch kondensierbare Metallverbindungen der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit einer hydrolytischen Kondensation unterworfen werden.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Element der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden als ein ausfällbares Oxid(hydrat) in gelöster Form oder in Form eines Sols in wäßriger Phase enthalten ist und unter Verwendung eines Emulgators in einer organischen Flüssigkeit emulgiert und die Ausfällung des Hydrates oder anderer Oxid(hydrate) in den emulgierten Wassertröpfchen durch Lösung mindestens einer aus quaternären Ammonium-, Phosphonium- und anderen Oniumverbindungen sowie Salzen langkettiger organischer Säuren ausgewählter Verbindungen, vor, während oder nach der Bildung der Emulsion bewirkt wird, wobei die betreffende Verbindung entweder bereits in der OH- bzw. H-Form vorliegt oder in situ erzeugt wird, worauf das Wasser destillativ entfernt wird.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Metalloxidpartikel hergestellt werden, die ein Oxid der Metalle Si, Sn, Ti, Zr, Al oder Sr, oder eine Mischung hiervon enthalten.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer energetischen Behandlung durch Temperaturbehandlung unterzogen werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturbehandlung in einem Zeitraum von 10 min–90 min und bei 600°C–1000°C erfolgt.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer energetischen Behandlung durch Laserstrahlen und/oder Elektronenstrahlen unterzogen werden.

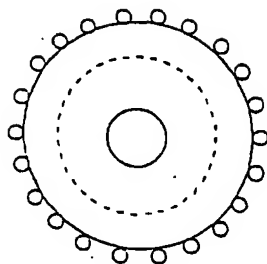
19. Verwendung von Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Bulkmaterialien, von Beschichtungen, von Folien oder Fasern, zur Herstellung von optischen, elektrooptischen oder optoelektronischen Komponenten, in der Chromatographie, als Füllstoffe, als Carrier für pharmakologische Wirkstoffe, in der Bioanalytik, in der Katalyse und Sensorik oder in der Medizin- oder Dentaltechnik.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

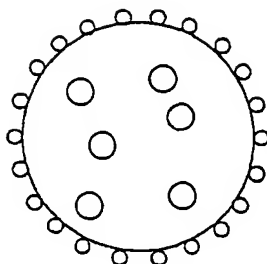




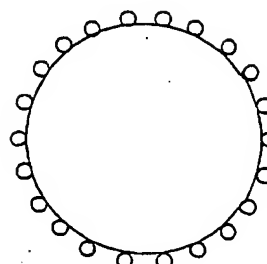
FIGUR 1



a) Partikeltyp I

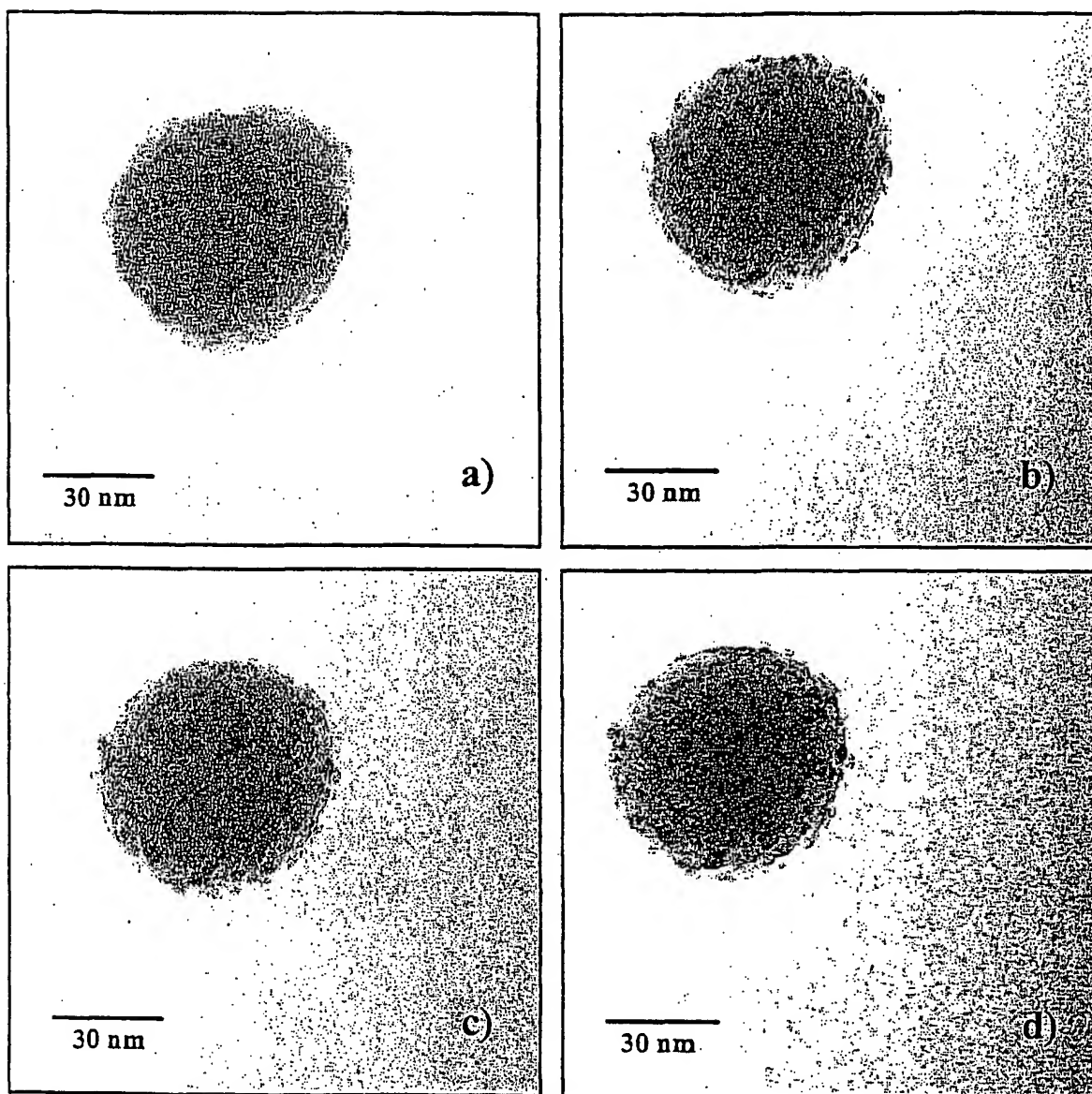


b) Partikeltyp II



c) Partikeltyp III





SnO<sub>2</sub>-beschichtetes SiO<sub>2</sub>-Partikel mit zunehmender thermischen Behandlung.

FIGUR 2





(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 100 41 038 B4** 2005.05.04

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **100 41 038.3**  
(22) Anmeldetag: **22.08.2000**  
(43) Offenlegungstag: **14.03.2002**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **04.05.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09C 3/00**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:  
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

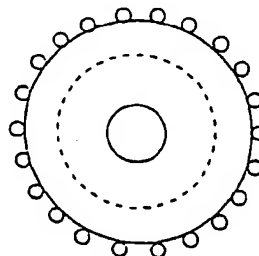
(74) Vertreter:  
**PFFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336  
München**

(72) Erfinder:  
**Gellermann, Carsten, Dipl.-Chem.Dr., 97218  
Gerbrunn, DE; Wolter, Herbert, Dipl.-Chem.Dr.,  
97941 Taubertschloßheim, DE; Storch, Werner,  
Dipl.-Phys., 97204 Höchberg, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**DE 196 43 781 A1**  
**DE 41 20 747 A1**  
**US 57 28 184 A**  
**EP 08 03 550 A2**

(54) Bezeichnung: **Sphärische Metalloxidpartikel mit partikulären Oberflächenerhebungen und Verfahren zu dessen  
Herstellung sowie deren Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Sphärische Metalloxidpartikel mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm bis 10000 nm, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf der Oberfläche partikuläre Erhebungen aufweisen, wobei die Erhebungen im wesentlichen sphärisch sind und maximal 40% des Kugelradius der Metalloxidpartikel aus der Oberfläche herausragen.





### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft sphärische Metalloxidpartikel die mindestens ein Metalloxid enthalten und die eine Oberfläche besitzen, die partikuläre Erhebungen aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung derartiger sphärischer Metalloxidpartikel und die Verwendung der Partikel.

**[0002]** Sphärische Partikel auf der Basis von Metalloxiden finden auf den unterschiedlichsten technischen Gebieten breite Anwendung so z.B. zur Herstellung von Bulkmaterialien, von Beschichtungen, von Folien oder Fasern, zur Herstellung von optischen, elektrooptischen oder optoelektronischen Komponenten, in der Chromatographie, als Füllstoffe oder als Carrier für pharmakologische Wirkstoffe.

**[0003]** Bei vielen Anwendungsgebieten von sphärischen Partikeln hängt deren Eignung ganz entscheidend von der Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung und der Oberflächenbeschaffenheit ab. Die Oberflächenbeschaffenheit ist z.B. dann von Bedeutung, wenn die Partikel als Füllstoffe Verwendung finden sollen, wenn sie in eine Matrix eingebracht oder wenn sie als Carrier oder in der Chromatographie eingesetzt werden.

### Stand der Technik

**[0004]** Aus der DE 196 43 781.4 A1 sind sphärische Partikel bekannt die eine Größe zwischen 5 und 10000 nm aufweisen und  $\text{SnO}_2$  als Metalloxid sowie mindestens ein weiteres Oxid der Elemente der ersten fünften Hauptgruppe und/oder der Übergangsmetalle enthalten. Wesentliches Kennzeichen dieser sphärischen Partikel ist deren Oberflächenmodifizierung. Die Oberflächenmodifizierung der Partikel nach der DE 196 43 781.4 A1 wurde in der Weise vorgenommen, daß die Oberfläche mit organischen Gruppen modifiziert worden ist. Diese Partikel erfüllen zwar viele Voraussetzungen, insbesondere in bezug auf die Röntgenopazität, jedoch ist auch bei diesen Partikeln nachteilig, daß ihre Oberfläche für viele Anwendungen noch nicht ausreichend groß ist. Die Partikel des Standes der Technik haben jedoch noch weitere Nachteile. So ist eine Einbindung in eine Matrix nur unzureichend möglich, so daß eine angestrebte Verstärkung eines Komposits nur bedingt zu erzielen ist. Weiterhin ist die Bandbreite der einstellbaren Eigenschaften eingeschränkt.

**[0005]** Das Tempern oder Calzimieren von mit Metalloxid beschichteten Metalloxidsubstraten ist aus der EP 0803550 A2, DE 4120747 A1 sowie der US 5,728,184 bekannt.

**[0006]** Ausgehend hiervon ist es deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neuartige metalloxidhaltige, sphärische Partikel und ein entsprechendes Herstellungsverfahren vorzuschlagen, die gegenüber dem Stand der Technik eine vergrößerte Oberfläche aufweisen und die gleichzeitig eine effektive Anbindung an verschiedene Matrices ermöglichen.

### Aufgabenstellung

**[0007]** Die Aufgabe in Bezug auf die sphärischen Partikel wird durch die Merkmale des Patentanspruches 1 und in bezug auf das Verfahren zur Herstellung durch die Merkmale des Anspruchs 10 und hinsichtlich der Verwendung durch die Merkmale des Anspruchs 18 gelöst.

**[0008]** Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

**[0009]** Die erfindungsgemäßen sphärischen Partikel weisen demnach an ihrer Oberfläche partikuläre Strukturen auf. Dadurch entsteht ein sogenannter "igelförmiger" Partikel. Der entscheidende Vorteil der erfindungsgemäßen Partikel ist somit zum einen in der Oberflächenvergrößerung zu sehen und dadurch in der effektiven Anbindung an eine Polymermatrix. Die Partikel nach der Erfindung zeichnen sich weiter dadurch aus, daß durch die partikulären Erhebungen beim Einbau in ein Komposit eine physikalische Verstärkung durch die Oberflächenstruktur der Partikel eintritt. Dadurch ist die Bandbreite der einstellbaren mechanischen Eigenschaften der resultierenden Komposits deutlich erweitert. Durch die vergrößerte Oberfläche sind auch Vorteile bei der Verwendung in der Katalyse oder Chromatographie gegeben. Überdies können diese Partikel als neuartige Vorstufe zur Herstellung von nanostrukturierten Werkstoffen wie z.B. Keramiken, Beschichtungen mit sensorischen Eigenschaften eingesetzt werden.

**[0010]** Die partikulären Erhebungen auf der Oberfläche sind sphärisch ausgebildet und ragen maximal 40%, besonders bevorzugt 10% des Kugelradius aus der Oberfläche heraus. Die partikulären Erhebungen sind dabei nahezu gleichmäßig über die sphärische Oberfläche der Metalloxidpartikel verteilt.



[0011] Aus stofflicher Sicht umfaßt die Erfindung alle sphärischen Metalloxidpartikel die mindestens eine oxidierte Verbindung von Elementen ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe und/oder der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoide enthalten.

[0012] Bevorzugt enthalten die Metalloxidpartikel die Oxide der folgenden Metalle: Si, Sn, Ti, Zr, Al, Sr. Besonders bevorzugt ist es bei den erfindungsgemäßen sphärischen Metalloxidpartikeln, daß mindestens zwei verschiedene Metalloxide enthalten sind. Für diesen Fall ist es dann möglich, daß die Metalloxidpartikel einen verschiedenen Aufbau aufweisen. So können die Metalloxidpartikel zwiebelschalenartig aufgebaut sein, d.h. ein Metalloxid bildet den Kern und das zweite Metalloxid bildet eine Schale um den ersten Kern. Erfindungsgemäß können auch hier mehrere Schalen aus weiteren und/oder gleichen Metalloxiden übereinander angeordnet sein.

[0013] Eine zweite Möglichkeit wie die Metalloxidpartikel aufgebaut sein können besteht darin, daß die mindestens zwei Metalloxide homogen verteilt sind.

[0014] Drittens ist es auch möglich, daß eine heterogene Struktur vorliegt. Unter einer heterogenen Struktur wird erfindungsgemäß verstanden, daß im Partikel selbst heterogene Bereiche, d.h. Nanopartikel eines Metalloxids enthalten sind. Gemäß der Erfindung können auch hier verschiedene Metalloxidpartikel als heterogene Bereiche in einem Metalloxidpartikel, d.h. in einer Matrix angeordnet sein.

[0015] Wesentliches Merkmal aller Metalloxidpartikel nach der Erfindung ist es aber, daß diese die vorstehend näher beschriebene partikuläre Struktur auf der Oberfläche aufweisen. Besonders vorteilhaft erweisen sich die erfindungsgemäßen Partikel, wenn sie in einem Komposit verwendet werden. Die Einbindung der Partikel wird dabei offenbar durch den physikalischen Effekt (Druckknopf-Effekt) gegenüber den bekannten Partikeln ohne Erhebungen wesentlich verbessert. Die Erhebungen auf der Oberfläche führen somit offensichtlich zu einer Verzahnung und/oder Verhakung mit der Matrix des Komposits. Hervorzuheben ist ferner, daß dieser überraschende Effekt zusätzlich zu der aus dem Stand der Technik bekannten chemischen Anbindung auftritt.

[0016] Überraschend ist ferner bei den Metalloxidpartikeln nach der Erfindung, daß auch eine Oberflächenmodifizierung möglich ist. Die Oberflächenmodifizierung wird bevorzugt erhalten durch partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und ggf. anderer Elemente aus der Gruppe Bor, Aluminium, Phosphor, Zinn, Blei, der Übergangsmetalle, der Lanthanoide und der Aktinide und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, ggf. in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit. Die Anbindung der Verbindungen an das Partikel, die durch die vorstehend beschriebene Kondensation erhalten werden, erfolgt über reaktive Gruppen, wie z.B. OH-Gruppen an der Oberfläche. Diese Oberflächenmodifizierung ist bereits aus der DE 196 43 781.4 A1 bekannt. Auf den Offenbarungsgehalt dieses Dokumentes wird deshalb voll inhaltlich Bezug genommen.

[0017] Die in der DE 196 43 781.4 A1 beschriebenen Verbindungen lassen sich von verschiedenen Monomeren ableiten. Wobei nachfolgend allgemeine Formeln solcher Beispiele genannt werden:

1.



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, oder Arylalkyl

R'' = Alkylen, oder Alkenylen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefelatome und/oder Aminogruppen enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR'<sub>2</sub>,

mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,

a = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7

b = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 mit a+b = 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7,

c = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 und

M = Elemente der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der Übergangsmetalle und Lanthanoiden.



[0018] Dabei sind folgende Elemente zu bevorzugen: Silizium, Aluminium, Titan, Yttrium, Zirkon, Strontium, Rubidium, Vanadium und Antimon.

### 1.1 Beispiele für mögliche organische Metallverbindungen

1.1.1  $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ ,  $n\text{-BuSi}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{EtSi}(\text{OAc})_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{Si}(\text{OR})_4$

1.1.2  $\text{Al}(\text{OR})_3$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{EtAlCl}_2$

1.1.3  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ,  $\text{TiCl}_3$

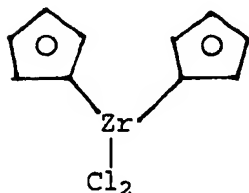


$\text{TiCl}_3$

1.1.4  $\text{Sb}(\text{OR})_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{Ph}_3\text{SbCl}_2$

1.1.5  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

1.1.6  $\text{Zr}(\text{OR})_4$



1.1.7  $\text{Sr}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$

1.1.8  $\text{Rb}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Rb}(\text{acac})_2$

1.1.9  $\text{VO}(\text{O}-<)_3$ ,  $\text{V}(\text{acac})_3$ ,  $\text{VCl}_4$

2.

$\text{R}_a(\text{Z}'\text{R}'')_b \text{SnX}_{c-(a+b)}$  (II)

in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

$\text{R}$  = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, oder Arylalkyl

$\text{R}''$  = Alkylen, oder Alkenylen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefelatome und/oder Aminogruppen enthalten können,

$\text{X}$  = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $\text{NR}'_2$ ,

mit  $\text{R}'$  = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

$\text{Z}'$  = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,

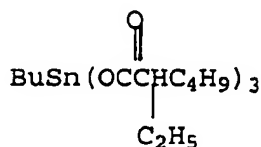
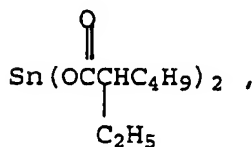
$a = 0, 1, 2$ , oder  $3$ ,

$b = 0, 1, 2$ , oder  $3$  mit  $a+b = 1, 2$ , oder  $3$ ,

$c = 2, 4$ .

### 2.1 Beispiele für organische Verbindungen mit Sn

[0019]  $\text{Sn}(\text{OR})_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OR})_2$ ,  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ ,  $\text{PhSnCl}_3$



3.

$\text{R}_a(\text{Z}'\text{R}'')_b \text{SiX}_{c-(a+b)}$  (III)



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, oder Arylalkyl

R" = Alkylen, oder Alkenylen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefelatome und/oder Aminogruppen enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR'<sub>2</sub>,

mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe

a = 0, 1, 2, oder 3,

b = 0, 1, 2, oder 3 mit a+b = 1, 2, oder 3,

c = 2 oder 4.

4.



(IV)

Dabei können die Reste und Indices gleich oder verschieden sein und folgende Bedeutung haben:

A = O, S, PR", POR", NHC(O)O oder NHC(O)NR",

B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für c = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR") bzw. mindestens zwei C = C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R' = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

R" = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR"<sub>2</sub>,

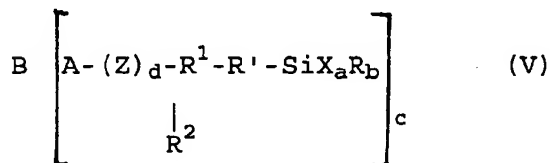
a = 1, 2 oder 3,

b = 0, 1 oder 2, c = 0 oder 1,

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn c = 1 und A für NHC(O)O oder NHC(O)NR" steht,

wobei die Alkyl- bzw. Alkenyl-Reste gegebenenfalls substituierte geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen sind und Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthalten können, Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht und sich die obigen Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy carbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylen-, Alkylen- und Alkylenaryl-Reste von den oben definierten Alkyl- und Aryl-Resten ableiten.

5.



wobei die Reste und Indices gleich oder verschieden und folgende Bedeutung haben können:

B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C = C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoff-Atomen;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR"<sub>2</sub>;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R' = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Aminogruppen enthalten können;

R" = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

A = O, S oder NH für

d = 1 und

Z = CO und

R<sup>1</sup> = gegebenenfalls Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthaltendes Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und R<sup>2</sup> = H oder COOH oder

A = O, S, NH oder COO für

d = 0 oder 1 und

Z = CHR, mit R = H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

R<sup>1</sup> = gegebenenfalls Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthaltendes Alkylen, Arylen



oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und

$R^2 = OH$ ; oder

$A = S$  für

$d = 1$  und

$Z = CO$  und

$R^1 = N$  und

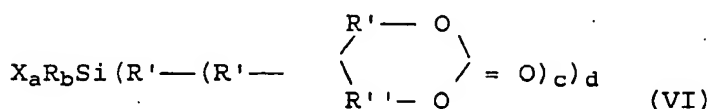
$R^2 = H$ ;

$a = 1, 2$  oder  $3$ ;

$b = 0, 1$  oder  $2$ , mit  $a+b = 3$ ;

$c = 1, 2, 3$  oder  $4$ .

6.



wobei hier die Reste und Indices gleich oder verschieden und nachfolgende Bedeutung haben können:

$X =$  Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder  $NR^2_2$ ;

$R =$  Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

$R' =$  Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthalten können;

$R'' =$  Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen und jeweils 1 bis 10 c-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthalten können.

$R^2 =$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

$a = 1, 2$  oder  $3$ ;

$b = 0, 1$  oder  $2$ , mit  $a+b = 1, 2$  oder  $3$ ;

$c = 1, 2, 3, 4, 5$  oder  $6$ ;

$d = 4-a-b$ .

7.



wobei die Reste gleich oder verschieden sein können und nachfolgende Bedeutung haben:

$R =$  Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

$X =$  Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder  $NR^2_2$ ,

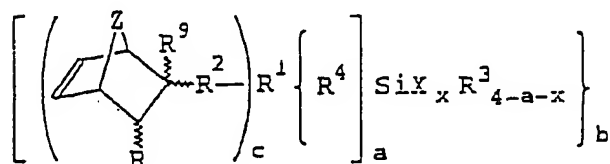
mit  $R' =$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

$Y =$  ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro[4,4]-nonan-Rest enthält,

$n = 1, 2$  oder  $3$ ,

$m = 1, 2$  oder  $3$ , mit  $n + m \leq 4$ .

8.



(VIII)

in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sein können und folgende Bedeutung haben:

$R =$  Wasserstoff,  $R^2-R^1-R^4-SiX_xR^3_{3-x}$ , Carboxyl-, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenwasserstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^1 =$  Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylarylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^2 =$  Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylarylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^3 =$  Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;



$R^4 = -(\text{CHR}^6\text{-CHR}^6)_n-$ , mit  $n = 0$  oder  $1$ ,  $-\text{CHR}^6\text{-CHR}^6\text{-S-R}^5-$ ,  $-\text{CO-S-R}^5-$ ,  $-\text{CHR}^6\text{-CHR}^6\text{-NR}^6\text{-R}^5-$ ,  $-\text{Y-CS-NH-R}^6-$ ,  $-\text{S-R}^5$ ,  $-\text{Y-CO-NH-R}^5-$ ,  $-\text{CO-O-R}^5-$ ,  $-\text{Y-CO-C}_2\text{H}_3(\text{COOH})\text{-R}^5-$ ,  $-\text{Y-CO-C}_2\text{H}_3(\text{OH})\text{-R}^5-$  oder  $-\text{CO-NR}^6\text{-R}^5-$ ;

$R^5$  = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylarylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^6$  = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen;

$R^9$  = Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$X$  = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $\text{NR}''_2$ ,

mit  $R''$  = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

$Y$  =  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  oder  $-\text{NR}^6-$ ;

$Z$  =  $-\text{O}-$  oder  $-(\text{CHR}^6)_m-$ , mit  $m = 1$  oder  $2$ ;

$a = 1, 2$  oder  $3$ , mit  $b = 1$  für  $a = 2$  oder  $3$ ;

$b = 1, 2$  oder  $3$ , mit  $a = 1$  für  $b = 2$  oder  $3$ ;

$c = 1$  bis  $6$ ;

$x = 1, 2$  oder  $3$ ;

$a+x = 2, 3$  oder  $4$ .

[0020] Bei den Beispielen 3 bis 8 ermöglichen die verwendeten Si-Verbindungen eine große Variabilität bei der gezielten Einflußnahme auf die Eigenschaften. Sie können neben dem Anteil an Feststoffen die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. die Schlagzähigkeit des Komposits beeinflussen. Die funktionellen Gruppen (z.B. polymerisierbare Doppelbindungen), die in relativ großer Zahl vorhanden sind, sichern eine gute Einbindung des Füllstoffes in das Harz bzw. Komposit.

[0021] Beispielsweise kann mit einer langkettigen Methylenkette zwischen dem Si-Teil und einer funktionellen Gruppe ( $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung) eine flexiblere Einbindung und dadurch ein verringerter E-Modul sowie ein größerer thermischer Ausdehnungskoeffizient eingestellt werden, als dies mit einer kürzeren Kette zwischen Si-Teil und funktioneller Gruppe möglich ist. Es sind aber auch andere Modifizierungen der Eigenschaften möglich, die mit den aus dem Stand der Technik bekannten Reagenzien, die nur eine funktionelle Gruppe aufweisen, nicht in dem Maße realisierbar sind. So bewirkt beispielsweise eine vergrößerte Anzahl an (Meth)acrylat-Gruppen im Gegensatz zu wenigen (Meth)acrylat-Gruppen einen größeren Elastizitätsmodul (E-Modul) und einen kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Mit einer größeren Anzahl von Alkoxygruppen ist ebenfalls ein größerer Elastizitätsmodul und ein kleinerer thermischer Ausdehnungskoeffizient erreichbar.

[0022] Die unter den Beispielen 1 und 2 genannten Monomere, die sich nach den allgemeinen Formeln I und II ableiten, können auch zu einer gewünschten Modifizierung im Inneren der erfindungsgemäßen sphärischen Partikel verwendet werden, wobei hier auch  $a + b = 0$  sein kann. Auch können zur Modifizierung im Inneren Wasserglaslösungen verwendet werden.

[0023] Besonders hervorzuheben ist, daß durch die Vielzahl der Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung in Kombination mit den erfindungsgemäßen partikulären Erhebungen auf der Oberfläche ein breites Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Partikel möglich wird. Bei der Einbringung dieser Partikel in Composite kommt es zu einer Verstärkung der Einbindung durch den physikalischen Effekt und der chemischen Anbindung. Dadurch heben sich die Partikel der Erfindung deutlich gegenüber den Partikeln, die aus der vorstehend erwähnten Offenlegungsschrift bekannt sind, ab.

[0024] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen sphärischen Partikeln mit einer partikulären Oberfläche.

[0025] Erfindungsgemäß wird dabei so vorgegangen, daß in einem ersten Schritt die Metalloxidpartikel nach an und für sich bekannten Methoden wie z.B. dem Sol-Gel-Verfahren, insbesondere dem Stöber-, dem Emulsions- bzw. Aerosolverfahren (z.B. Sprühtrocknung) hergestellt werden und daß dann in einem nachfolgenden Schritt die so hergestellten Partikel energetisch behandelt werden.

[0026] Überraschenderweise entstehen durch die energetische Behandlung, beispielsweise Temperung, Laserstrahlbehandlung und/oder Elektronenstrahlbehandlung die entsprechenden partikulären Strukturen in Form einer "i-gelartigen" Ausbildung (siehe Fig. 2).



[0027] Die Temperung kann bevorzugt durch eine Temperaturbehandlung im Bereich von 600 °C bis 1000 °C über eine Zeitspanne von 10 min–90 min erfolgen.

[0028] Die Herstellung der Metalloxidpartikel selbst erfolgt nach bisher bekannten Verfahren. Hierzu wird auf die DE 42 19 287 A1, EP 0 391 447 B1 sowie die DE 196 43 781.4 A1 verwiesen.

[0029] Die erfindungsgemäßen sphärischen Partikel können grundsätzlich mittels einer Eintopfsynthese auch in situ erhalten werden, gegebenenfalls könnten kommerziell erhältliche kolloidale Sole in einer Dispersion in situ mittels einer Mehrschritt-Eintopfsynthese einer organischen Oberflächenmodifizierung unterzogen werden, wie sie nachfolgend noch näher in verschiedenen Varianten beschrieben wird.

[0030] Die erfindungsgemäßen Partikel können dabei einen zwiebelschalenartigen Aufbau aufweisen, bei dem neben mindestens einer oxidischen Verbindung der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden, mindestens ein weiteres Oxid der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe und/oder der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoide eine zusätzliche Schale bildet. Dabei sind eine oder mehrere schalenförmigen Oxidschichten um einen zentral angeordneten Kern, der ebenfalls aus einem Oxid besteht, ausgebildet. Ein solcher Aufbau läßt sich beispielsweise auf der Basis eines Sol-Gel-Prozesses erzeugen.

[0031] Die Herstellung kann auch über ein Emulsionsverfahren erfolgen. Dabei wird mindesten ein Element der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden als ein ausfällbares Oxid(hydrat) in gelöster Form oder in Form eines Sols in wäßriger Phase und unter Verwendung eines Emulgators in einer organischen Flüssigkeit emulgiert und die Ausfällung des SnO<sub>2</sub>-Hydrates oder anderer Oxid(hydrate) in den emulgierten Wassertropfchen durch Lösung mindestens einer aus quaternären Ammonium-, Phosphonium- und anderen Oniumverbindungen sowie Salzen langkettiger organischer Säuren ausgewählter Verbindungen, vor, während oder nach der Bildung der Emulsion bewirkt wird, wobei die betreffende Verbindung entweder bereits in der OH- bzw. H-Form vorliegt oder in situ erzeugt wird, worauf das Wasser destillativ entfernt wird.

[0032] Mit dem Emulsionsverfahren können kleine Partikel in größere Partikel, deren Matrix aus demselben bzw. aus einem anderen Oxid besteht, eingebettet werden, um so einen Kompositaufbau der Partikel zu erhalten. Ein solcher Aufbau kann auch erreicht werden, wenn kleine Partikel auf große aufwachsen.

[0033] Partikel mit einer homogenen Verteilung verschiedener Oxide in dem jeweiligen Partikel können durch gemeinsame Hydrolyse und Kondensation mit verschiedenen Metalloxid-Precursoren (z.B. Metallalkoholate, Alkylcarbonyle) erhalten werden.

[0034] Bevorzugt werden Metalloxidpartikel hergestellt, die ein Oxid der Metalle Si, Sn, Ti, Zr, Al oder Sr oder eine Mischung hiervon enthalten.

#### Ausführungsbeispiel

[0035] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von zwei Figuren und einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben.

[0036] **Fig. 1** zeigt schematisch im Überblick drei Partikeltypen,

[0037] **Fig. 2** zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bildung der partikulären Strukturen.

[0038] **Fig. 1** zeigt schematisch im Überblick wie die sphärischen Metalloxidpartikel aufgebaut sind. In **Fig. 1** ist mit a ein Partikeltyp gezeigt, der einen schalenförmigen Aufbau hat und auf dessen Oberfläche schematisch angedeutet die partikulären Strukturen in Form von sphärischen Erhebungen angeordnet sind.

[0039] In **Fig. 1b** ist ein Metalloxidpartikel schematisch gezeigt, der heterogene Bereiche d.h. Nanopartikel enthält. Die Oberflächenausbildung entspricht dem Typ in Fig. a.

[0040] In **Fig. 1c** ist ein Partikel dargestellt, der im Inneren eine homogene Verteilung aufweist und im Äußeren wieder die schon aus **Fig. 1a** und b bekannte partikuläre Oberflächengestaltung.

[0041] **Fig. 2** zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen beim Herstellungsprozeß, d.h. bei der Temperung



eines ausgewählten Partikels. Der in **Fig. 2** dargestellte Partikel ist ein  $\text{SnO}_2$ -Partikel, der mit  $\text{SiO}_2$  beschichtet ist. Es handelt sich somit um einen Schalenbau wie vorstehend in **Fig. 1a** gezeigt. Die Abfolge unter **Fig. 2a** bis d zeigt eindrucksvoll, wie mit zunehmender Zeit bei der Temperung die Oberflächenausbildung in Form der partikulären Strukturen erfolgt. Die Aufnahmen der Figuren a, b, c und d wurden im Zeitabstand von 2 min durchgeführt.

### 1. $\text{SnO}_2$ -Partikelbeschichtung auf einem $\text{SiO}_2$ -Kern

Herstellung der 60 nm großen, sphärischen  $\text{SiO}_2$ -Kerne in Anlehnung an den Stöber-Prozeß:

**[0042]** 180 ml 12.1 M Ammoniak und 3600 ml Ethanol werden bei 21 °C zusammengegeben und gerührt. 180 g Tetraethoxysilan (TEOS) werden auf einmal hinzugegeben. Innerhalb von 20 min trübt die Lösung ein. Nach 1 h wird zentrifugiert und die isolierten Partikel werden zweimal mit Alkohol gewaschen.

Größe:  $60 \pm 5$  nm (TEM)

Beschichtung der  $\text{SiO}_2$ -Kerne mit  $\text{SnO}_2$ :

Zu einer 1 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ -Kerne enthaltenen, alkoholischen Dispersion wird auf einmal eine 10 Gew.-% alkoholische Lösung aus Zinn(IV)tert.-butoxid gegeben und über einen Zeitraum von 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird mit einer Geschwindigkeit von 0.02 ml/min eine 1%ige Wasser-haltige, alkoholische Lösung zudosiert. Langsames Rühren der Dispersion erfolgt innerhalb der nächsten 3 h. Danach werden die Partikel mittels Zentrifugation isoliert und zweimal mit Alkohol über Redispersion/Zentrifugation-Zyklen gewaschen.

$\text{SnO}_2$ -Gehalt: 5 Gew.-% (RFA), Größe:  $64 \pm 8$  nm (TEM, s. Bild 4a)

### 2. Herstellung der partikulären Oberflächenstrukturen auf Partikeln von Beispiel 1 durch thermische Nachbehandlung

**[0043]** Die  $\text{SnO}_2$ -beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Partikel werden im Ofen über einen Zeitraum von 60 min bei 700 °C thermisch behandelt. Die im Transmissionselektronenmikroskop erhaltenen Aufnahmen zeigt **Fig. 2** in Abhängigkeit von der Behandlungszeit.

### 3. Oberflächenmodifizierung

**[0044]** 1 g der in Beispiel 2 erhaltenen "Igelpartikel" werden in 100 g Toluol dispergiert, 2 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan hinzugegeben und 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT werden die Partikel mittels Zentrifugation isoliert und zweimal mit Toluol über Redispersion/Zentrifugation-Zyklen gewaschen. Die Trocknung erfolgt über 7 h bei 100 °C im Ölpumpenvakuum. Die Modifizierung wird mittels der diffusen Reflexion-Infrarot-Fourier-Transformation-Spektroskopie (DRIFTS) anhand einer für C=O- und C=C-Doppelbindungen spezifischen Schwingung bei 1720 und 1636  $\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen.

### 4. Herstellung von partikulären Oberflächenstrukturen auf Partikeln von Beispiel 1 mittels Elektronenbeschuß

**[0045]**  $\text{SnO}_2$  beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Partikel aus Beispiel 1 werden im Transmissionselektronenmikroskop fokussiert. Über einen Zeitraum von wenigen Minuten werden in Abständen von ca. 15 Sekunden Aufnahmen gemacht. Die erhaltenen Bilder entsprechen denen aus Beispiel 2 mit dem Unterschied, daß hier die Behandlungszeiten zwischen den einzelnen Fotos lediglich ca. 15 Sekunden betragen.

## Patentansprüche

1. Sphärische Metalloxidpartikel mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm bis 10000 nm, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden enthalten,

**dadurch gekennzeichnet**, daß sie auf der Oberfläche partikuläre Erhebungen aufweisen, wobei die Erhebungen im wesentlichen sphärisch sind und maximal 40% des Kugelradius der Metalloxidpartikel aus der Oberfläche herausragen.

2. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie maximal 10% aus der Oberfläche herausragen.

3. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die partikulären Erhebungen gleichmäßig auf der Partikeloberfläche verteilt sind.



4. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel mindestens zwei Metalloxide enthalten.
5. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen zwiebelschalenartigen Aufbau besitzen.
6. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine homogene Verteilung der Metalloxide besitzen.
7. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Metalloxid in Form von Nanopartikeln vorliegt, die innerhalb des Metalloxidpartikels angeordnet sind.
8. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Größe im Bereich von 20 nm– 500 nm liegt.
9. Verfahren zur Herstellung von Metalloxid enthaltenden sphärischen Partikeln mit einer partikulären Oberfläche mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm–10000 nm nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 bei dem die Metalloxid enthaltenden Partikel mittels eines Sol-Gel-Verfahrens, insbesondere eines Stöber-, Emulsions oder Aerosolverfahrens hergestellt und die so hergestellten Partikel nachträglich einer energetischen Behandlung unterzogen werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid enthaltende Partikel hergestellt wird, indem man auf sphärische Metalloxidpartikel, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden enthalten, eine oder mehrere Schalen aus Metalloxiden und/oder aus Metalloxid-Gemischen aufbringt, jeweils durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder Lanthanoiden und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid enthaltende Partikel hergestellt wird, indem hydrolytisch kondensierbare Metallverbindungen der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit einer hydrolytischen Kondensation unterworfen werden.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Element der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden als ein ausfällbares Oxid(hydrat) in gelöster Form oder in Form eines Sols in wäßriger Phase enthalten ist und unter Verwendung eines Emulgators in einer organischen Flüssigkeit emulgiert und die Ausfällung des Hydrates oder anderer Oxid(hydrate) in den emulgierten Wassertropfchen durch Lösung mindestens einer aus quaternären Ammonium-, Phosphonium- und anderen Oniumverbindungen sowie Salzen langkettiger organischer Säuren ausgewählter Verbindungen, vor, während oder nach der Bildung der Emulsion bewirkt wird, wobei die betreffende Verbindung entweder bereits in der OH- bzw. H-Form vorliegt oder in situ erzeugt wird, worauf das Wasser destillativ entfernt wird.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Metalloxidpartikel hergestellt werden, die ein Oxid der Metalle Si, Sn, Ti, Zr, Al oder Sr, oder eine Mischung hiervon enthalten.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mit einer Oberflächenmodifizierung versehen werden, die erhalten wird durch partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthanoiden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei die Verbindungen über reaktive Gruppen der Oberfläche der Partikel gebunden sind.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer energetischen Behandlung durch Temperaturbehandlung unterzogen werden.



16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturbehandlung in einem Zeitraum von 10 min–90 min und bei 600 °C–1000 °C erfolgt.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer energetischen Behandlung durch Laserstrahlen und/oder Elektronenstrahlen unterzogen werden.

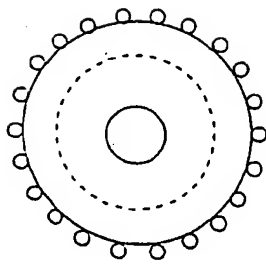
18. Verwendung von Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Bulkmaterialien, von Beschichtungen, von Folien oder Fasern, zur Herstellung von optischen, elektrooptischen oder optoelektronischen Komponenten, in der Chromatographie, als Füllstoffe, als Carrier für pharmakologische Wirkstoffe, in der Bioanalytik, in der Katalyse und Sensorik oder in der Medizin- oder Dentaltechnik.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

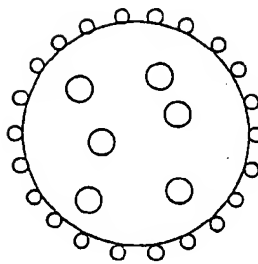


Anhängende Zeichnungen

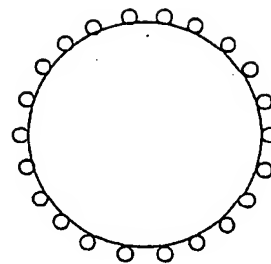
FIGUR 1



a) Partikeltyp I

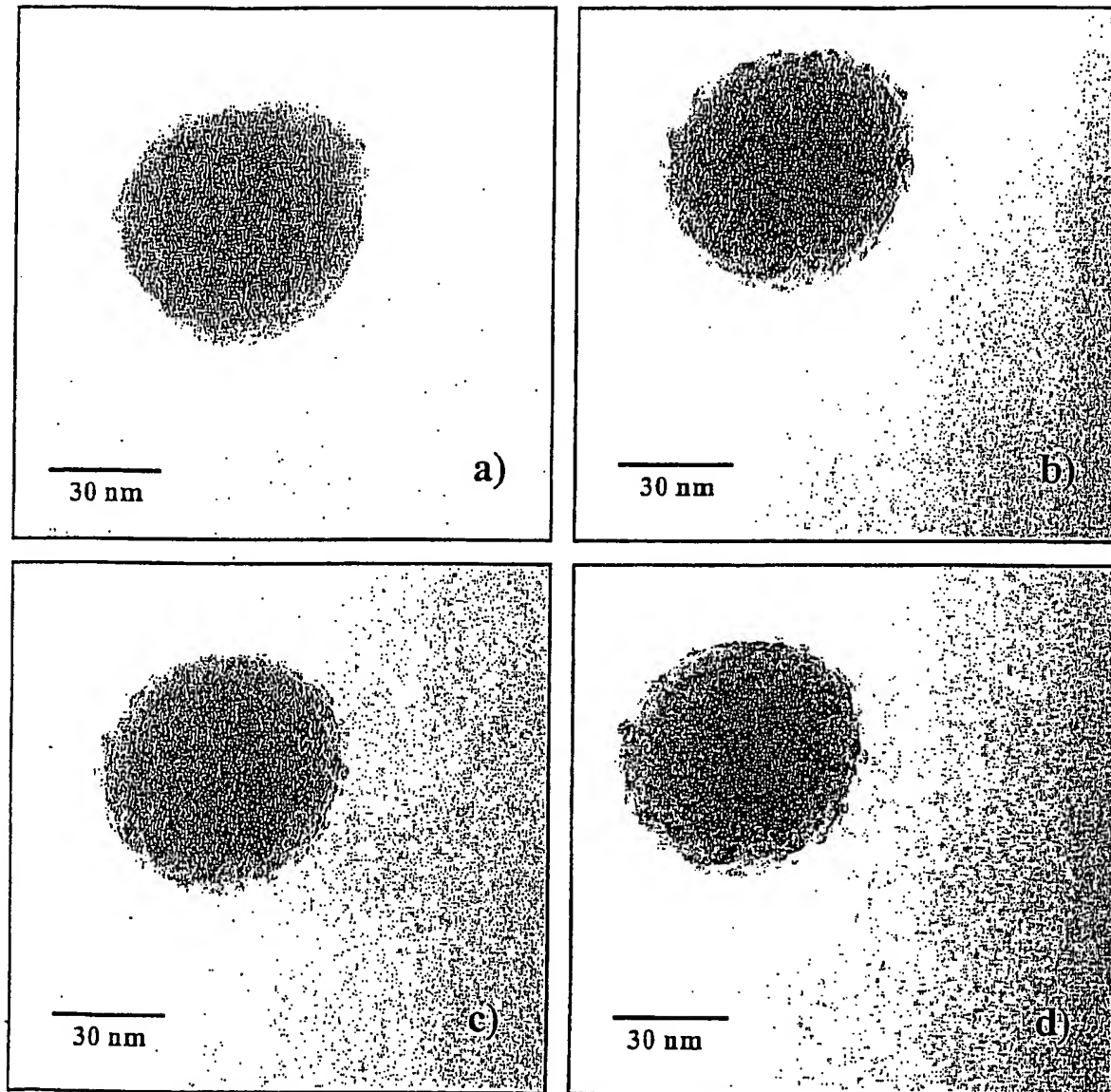


b) Partikeltyp II



c) Partikeltyp III





SnO<sub>2</sub>-beschichtetes SiO<sub>2</sub>-Partikel mit zunehmender thermischer Behandlung.

FIGUR 2